



CENTRAL ASIAN JOURNAL OF THEORETICAL AND APPLIED SCIENCES

Volume: 03 Issue: 06 | Jun 2022 ISSN: 2660-5317

Применение Полисахаридов И Их Производных В Качестве Загущающих Веществ

Маджидов Абдинаби Аманович

Кандидат Технических Наук (Phd), Преподаватель Кафедры «Биохимии» Бухарского
Государственного Медицинского Института, Республика Узбекистан

Received 4th Apr 2022, Accepted 5th May 2022, Online 4th Jun 2022

Аннотация: В статье анализируется проблемы использования загущающих полимерных композиций в текстильной промышленности для набивки хлопчатобумажной ткани активными красителями. Уделяется особое внимание на определение структурно-механических свойств загущающих полимерных систем. Определены физико-механических и колористических свойств набивных тканей, напечатанными активными красителями. А также изучено влияние различных факторов на физико-химические свойства полимерных систем на основе крахмала, Na-КМЦ и серицина и определены оптимальные составы компонентов, входящих в состав загустителей.

Ключевые слова: Полимерные композиции, краситель, ткань, серецин, компонент, вязкость.

Большинство применяемых в текстильной промышленности природных загустителей относятся к полисахаридам. По объему использования более 90% применяемых природных загустителей являются различными крахмалами и продуктами их модификации [1].

Однако, крахмал более трудно, чем другие загустители, препарируется в загустку и плохо смывается с ткани, а также вступает в химическое взаимодействие с активными красителями [2].

Модификация крахмала осуществляется непосредственно в процессе приготовления рабочих составов в условиях текстильных предприятий. Изменение свойств достигается за счет частичной этерификации крахмала и образования его карбаматов. Эффективность новых загущающих композиций подтверждена производственными испытаниями и внедрением их на ряде предприятий по выпуску хлопчатобумажных и шелковых тканей [3].

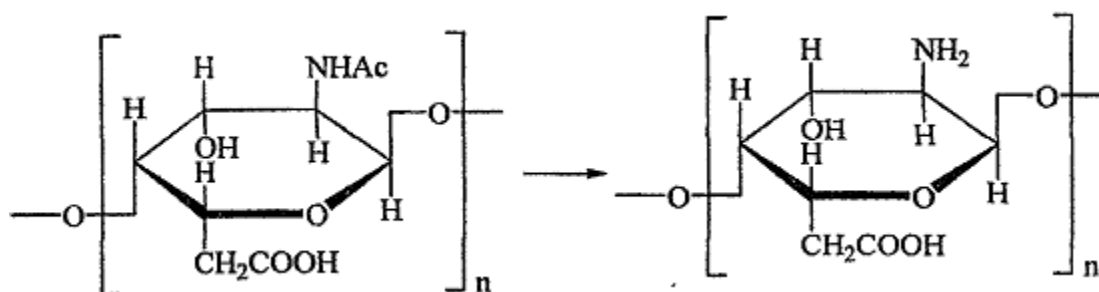
Для улучшения печатно-технических свойств крахмальных загусток были предложены и другие способы их модификации. Основной идеей разработанных технологических- приемов является введение в горячий крахмальный клейстер функциональных олигомерных соединений дифильной природы, способных адсорбироваться на коллоидных частицах крахмала, предотвращая их агрегацию, за счет чего достигаются необходимые реологические свойства получаемого материала. Для модификации таким образом крахмала разработан препарат «Принтактив», который придает отрицательный электрокинетический потенциал коллоидным частицам крахмала, и поэтому в меньшей степени, чем немодифицированная загустка, образует ковалентные связи с активными красителями. При печати пигментами применение модифицированной крахмальной

загустки все-таки не обеспечивает необходимые показатели мягкости ткани в площади рисунка и необходимую устойчивость окрасок к трению [4].

В настоящее время рядом исследователей проводятся исследования о возможности применения загусток на основе хитозана [5]. Хитозан — продукт диацетирования хитина, представляющий собой полимерную цепь, состоящую из глюкозаминовых звеньев. Хитин находится в природе в организмах некоторых низших животных и растений, преимущественно у ракообразных, насекомых и в грибах. Для выделения хитина из хитина содержащего материала используют различные химические обработки, в частности, обработки кислотами, щелочами, комплексодами, различными ферментами и протеолитическими бактериями. Разработан также электрохимический метод выделения хитозана.

Макромолекула хитина построена аналогично целлюлозе, но отличается от неё тем, что у С (2)-атома вместо гидроксидной имеется ацетамидная группа.

В настоящее время существует много способов получения хитозана из хитина [6], но впервые хитозан был получен Гильсоном путем оплавления хитина с едким калием при 108-190°C; при такой обработке происходит гидролиз N-ацетальной группы с образованием аминогруппы:



По мнению ряда ученых [7] применение хитозана для загущения печатных красок является весьма перспективным, т.к. он инертен к молекулам красителя в печатной краске и при невысоких концентрациях сухого вещества обеспечивает необходимую вязкость. Однако, несмотря на преимущественные характеристики, у загусток на основе хитозана есть ряд недостатков:

введение электролитов и ПАВ оказывает существенное влияние на вязкость, понижая ее, т.е. происходит снижение структурированности системы;

хитозан взаимодействует с макромолекулой целлюлозы при температуре свыше 100°C, и данное соединение имеет желтый цвет;

- наблюдается тенденция к понижению максимальной высоты подъема жидкости у напечатанных хлопчатобумажных тканей;
- загустки обладают высокой стоимостью в связи с трудностью воспроизводства сырьевых ресурсов.

На основании всего сказанного выше особый интерес представляют химически модифицированные полисахариды, т.к. они производятся из возобновляемого растительного сырья, но при этом по своим свойствам отличаются от природных биополимеров.

В качестве загустителей на основе эфиров целлюлозы используются только простые эфиры. Наиболее распространенными из которых являются метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, бензилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза, цианэтилцеллюлоза и некоторые другие. Простые эфиры целлюлозы являются производными целлюлозы, в которых водородные атомы гидроксильных групп замещены на алкилы [8].

Из множества синтезированных и исследованных простых эфиров целлюлозы практическое применение нашли около 15 типов эфиров целлюлозы, одним из которых является натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Это наиболее крупнотоннажный эфир целлюлозы, выпускаемый в промышленном масштабе [9].

Карбоксиметилцеллюлоза впервые была получена в 1918г. и начала производиться в начале 1920-х г. г. в промышленном масштабе фирмой IG Farbenindustrie AG в Германии (Balser и др., 1986г.). Однако с того времени произошли значительные улучшения в области технологии, качества продукта и эффективности их производства. На сегодняшний день КМЦ различного качества находит применение во многих областях промышленности и обеспечивает потребности людей в ряде продуктов [10].

В настоящее время мировое производство КМЦ различных марок достигает около 350 тыс. т/год, что составляет 47-50% от общего объема выпускаемых простых эфиров целлюлозы. Вполне очевидно, что такой объем КМЦ обусловлен обширными сферами применения этого эфира. По литературным данным общее число сфер применения КМЦ превышает 200 [11].

Карбоксиметилцеллюлоза — это полимер, с которым легко обращаться. Воспламеняемость и вред для здоровья невелики. Этот продукт не подвергается метаболическому процессу в организме человека, хотя может вызвать слабительный эффект при приеме внутрь в большом количестве (~10г). Контакт тонкоизмельченного порошка с глазами может вызвать некоторое раздражение. Канцерогенное действие этих полимеров неизвестно, а также не выявлены ухудшения воздействия на окружающую среду [12].

Особое место среди карбоксиметилэфиров целлюлозы занимают полианионные целлюлозы, выпускаемые по особому режиму из специально подобранных марок сырья. Торговое название ЗАО «Полицелл» - ПАЦ. Освоено производство нескольких типов ПАЦ, отличающихся по своим свойствам и областям применения [13].

Карбоксиметилцеллюлоза изготавливается в промышленных условиях воздействием натриевой соли монохлоруксусной кислоты на целлюлозу древесины, хлопка или лубяных растений в присутствии гидроксида натрия по реакции:



Параллельно идет побочная реакция образования натриевой соли гликолевой кислоты:



Технологическая схема изготовления карбоксиметилцеллюлозы состоит из предварительной обработки целлюлозы водным раствором едкого натра, перемешивания образовавшейся щелочной целлюлозы с монохлорацетатом натрия и сушки готового продукта в токе горячего воздуха.

В России и за рубежом освоены автоклавные методы промышленного получения этого широко востребованного полимера. Процесс ведут в автоклавах в условиях повышенной температуры и давления. На осуществление технологии требуется высокий расход воды, большие объемы раствора едкого натра для мерсеризации, при этом образуются экологически вредные щелочные стоки. С учетом этих недостатков особый интерес представляет метод проведения синтеза, полимера в твердой фазе механохимическим способом.

Твердофазная технология не нуждается в потреблении воды и является полностью безотходной, экономичной и экологически чистой. Поскольку в технологии не используются автоклавы,

повышенная температура и давление производство характеризуется меньшей энергоемкостью. По этой технологии продукт образуется в виде сыпучего порошка, удобного в дальнейшем для приготовления растворов и сухих смесей.

В последние годы наибольшее развитие получил оуспензионный способ получения КМЦ. Это связано с возможностью в этих условиях получать более однородные продукты и существенно уменьшить расход О-алкилирующего реагента. Реакцию карбоксилирования проводят с предварительно активизированной в течение 1 часа при 25°C 30-% раствором едкого натра целлюлозой в среде пропанола-2.

В Германии общепринята следующая схема синтеза простых эфиров целлюлозы. Щелочную целлюлозу получают в обычных мерсеризационных прессах, применяемых в вискозном производстве. Затем ее измельчают, смешивая при этом с другими реагентами. Компания «E. I. du Pont de Nemours» предложила выделять щелочную целлюлозу из суспензии путем непрерывного отжима ее на перфорированных вальцах. Другой метод, предложенный фирмой «Kalle A. G.», заключается в том, что после слива избытка мерсеризационной щелочи целлюлозную массу подают в двухвинтовой шне-ковый пресс, в котором благодаря прямоугольному профилю резьбы винтов создается высокое давление и происходит измельчение целлюлозы. Раньше на заводах компании «Du Pont» применяли пресс, винт которого был снабжен зубьями и совершал возвратно-поступательное движение вдоль своей оси. Добавление в описанные выше аппараты небольших количеств органических жидкостей, не растворяющих реагенты, облегчало проведение процесса, способствовало равномерному распределению моноклоруксусной кислоты или ее соли и получению высококачественного продукта. Тщательное измельчение целлюлозы позволяет получать более однородные смеси. Поскольку находящаяся в реакционной смеси вода распределяется между водной и органической фазой, целесообразно использовать полярные органические жидкости.

Карбоксиметилцеллюлоза применяется в различных отраслях техники в качестве стабилизатора, эмульгатора, клеящего агента, активной присадки к синтетическим моющим средствам и для многих других целей. Очищенная КМЦ применяется в производстве зубных паст, радио-, телевизионных ламп, кинофотоматериалов, косметической, пищевой и фармацевтической промышленности и т.д.

Na-КМЦ состоит из отдельных фракций, различающихся по степени этерификации и степени полимеризации. В производственных образцах Na-КМЦ почти всегда присутствует гелеобразная фракция, выделяющаяся при центрифугировании водных растворов. Содержание гелеобразной фракции в Na-КМЦ при средних значениях степени полимеризации и степени этерификации определяет ее реологические свойства.

Для использования в качестве загустителя этот продукт выпускают в виде низковязких, средне- и высоковязких препаратов (различная вязкость достигается изменением величины степени полимеризации). Различную вязкость можно получить также изменением степени этерификации продукта. Na-КМЦ с высокой степенью этерификации получается путем последовательной этерификации.

Промышленные образцы Na-КМЦ имеют степень полимеризации в пределах 350-500, а степень этерификации 0,6Н,0 и 1,0-И Д у полианионной целлюлозы. Эти препараты хорошо растворяются в воде, образуя прозрачные растворы, и при приготовлении загусток не требуют тепловых обработок [14].

Загустки из чистого Na-КМЦ по сравнению с алгинатными понижают оттенок цвета в печати. Причиной этого является неравномерное распределение красителя в толще ткани и различное фиксирование красителя на поверхности текстильного материала. Нов настоящее время ЗАО «Полицелл» выпускает натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы с наличием лигирующих добавок, что приводит к увеличению степени полезного использования активного красителя и улучшению цветовых характеристик как по сравнению с загусткой из крахмала, так и из Сольвитозы С-5.

Несмотря на неоспоримые преимущества пигментной печати, для определенного ассортимента текстильных материалов, сохраняет свое значение печать с активными красителями.

Поэтому в настоящее время на отечественных отделочных предприятиях для колорирования целлюлозных текстильных материалов в основном используют два класса красителей - активные и пигменты [15].

Активные красители являются одним из наиболее молодых и быстроразвивающихся классов красителей, которому посвящается большое количество научных исследований и, по мнению ученых, прогнозируется увеличение их потребления в мире на 4% в год [16]. Бурная революционная динамика производства и потребления активных красителей в 70-80-х годах была обусловлена исключительно высокими показателями устойчивости окраски к мокрым обработкам, улучшение эксплуатационных свойств готовых тканей, яркостью окраски, относительной простотой технологии применения, а также создаются благоприятные условия их совместимости с другими классами красителей (важно для колорирования смесовых текстильных материалов), общей относительно невысокой себестоимостью технологий колорирования активными красителями по сравнению с другими классами красителей:

на 20% ниже, к сожалению, чем кубовыми, на 60% выше, чем пигментами.

Характерной чертой активных красителей является то, что в отличие от всех других красителей они взаимодействуют с волокнообразующими полимерами, и, в первую очередь, с гидроксильными группами, целлюлозы путем образования ковалентной химической связи.

За более чем 50-летнюю историю активных красителей создано около 200 активных группировок, обеспечивающих химическую связь хромофора с волокном, но практическую реализацию получили лишь нескольких следующих важнейших активных групп:

- хлортриазины;
- фтортриазины;
- трихлорпиримидины;
- хлордифторпиримидины;
- хлорметилпиримидины;
- винилсульфоны.

В настоящее время все больший удельный вес в мировом производстве занимают би- и полифункциональные красители, в которых могут быть одинаковые и разные активные группы. Располагаются эти группы с одной стороны от хромофора или с разных сторон, и все сегодняшнее многообразие активных красителей строится на разных конструкциях известных хромофоров и указанных выше активных групп.

Возможность получения оптимальных результатов при печатании активными красителями определяется комплексом их свойств, а именно: растворимостью, реакционной способностью, степенью их фиксации волокном, сродством красителя к волокну. Эти свойства необходимо учитывать при выборе красителей для процессов печатания. Высокая растворимость позволяет растворять краситель в малом объеме воды, избегая тем самым разжижения печатных красок. Реакционная способность красителей должна быть достаточной для обеспечения фиксации красителя в технологически приемлемое время с достаточно малым или умеренным количеством щелочного агента. В то же время реакционная способность должна быть сравнительно низкой, чтобы обеспечить устойчивость печатных красок при хранении и исключить фиксацию красителя за пределами печатного рисунка при промывке напечатанных тканей. Сродство активных красителей, используемых в печатании, не должно быть высоким, так как чем выше сродство, тем труднее отмывается краситель.

В основном при печати используются монохлортриазиновые красители, реже - винилсульфоновые и крайне редко - би- и полифункциональные.

При печатании активными красителями остро стоит вопрос выбора загустителя, потому что большинство традиционных загустителей по своему химическому строению являются полисахаридами, которые близки по химическому строению к целлюлозе.

Однако, производителей в полной мере не устраивают эти загустки в основном по двум причинам - это их дороговизна и чувствительность к солям жесткости и pH. Так же высокой стоимостью сдерживается широкое использование загустителей импортного производства на основе эфиров крахмала, таких как сольвитоза С-5, эмпринт СЕ, монагум и т.д. Поэтому, на наш взгляд, использование отечественных продуктов на основе эфиров крахмала и целлюлозы в качестве загусток для активных красителей интересно как альтернатива немодифицированному крахмалу и дорогим импортным загустителям.

Литературы:

1. Третьякова А. Е., Сафонов В. В., Красильникова Е. В. Исследование влияния солей переходных металлов на качество печати активными красителями хлопчатобумажной ткани // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2007. – №2. – с. 61 -63.
2. Михайловская А. П., Калугина М. С. Крашение хлопчатобумажных текстильных материалов активными красителями в присутствии четвертичных аммониевых солей // Технология легкой промышленности серии Известия вузов, 2014. – № 3. – С. 33-35.
3. Михайловская А. П., Серова Н. Е., Калугина М. С. Крашение целлюлозных текстильных материалов активными красителями // Инновации молодежной науки: тез. докл. Всерос. науч. конф. молодых ученых. – СПб.: ФГБОУ ВПО «СПГУТД», 2014. – С. 208-209.
4. Третьякова А. Е., Сафонов В. В., Юсина А. Ю. Исследование процессов крашения полиуретановых волокон красителями различных классов // Химические волокна. – 2012. – № 5. – с. 24-27.
5. Михайловская А. П., Калугина М. С., Серова Н. Е., Киселев А. М. Разработка интенсифицированных технологий крашения хлопчатобумажной пряжи активными красителями // Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов: тез. докл. Междунар. науч. конф. – СПб: СПГУТД, 2015. – С. 130-131.

6. Захарченко А. С., Козлова О.В. Перспективы использования отечественных полимеров в отделке текстиля: сб. тез. докл. междунар. научно-практ. конф. «Текстильная химия – 2011», ИХР РАН, Иваново, 2011. - С.83-84.
7. Калугина М.С., Михайловская А.П., Zaborski M., Киселев А.М. Придание биостойкости хлопчатобумажной пряже в процессе крашения активными красителями // Дизайн. Технология. Материалы, 2016. – № 2. – С. 46-49.
8. Белокурова О.А., Щеглова Т.Л., Перспективные технологии, материалы и оборудование для текстильной печати. Иван. Гос. Хим-технол. Ун-т. – Иваново, 2008. - 72с.
9. Епишкина В.А., Целмс Р.Н., Киселев А.М., Васильев В.К. Использование акриловых сополимеров в процессе печатания активными красителями // Изв. вузов. Технология текстил. пром-сти. – 2008. - №2 -С. 59-62.
10. Amonovich, M. A., Muxammadjonovna, M. S., & Saidovna, M. G. (2019). Printing and technical properties of cotton fabrics printed by thickening polymer compositions. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, (11-12), 45-47.
11. Мажидов, А. А., Каршиева, Д. Р., & Очилова, Н. Р. (2019). Физико-механические свойства напечатанных хлопчатобумажных тканей с загусткой на основе модифицированного крахмала, с карбокиметилцеллюлозой и серицином. *Universum: технические науки*, (12-3 (69)).
12. Ибрагимов, Ф. Б., Амонов, М. Р., & Очилова, Н. Р. (2017). Ресурсосберегающая технология получения загустителя печатных красок с использованием полимерной композиции на основе крахмала, серицина и полиакриламида. *Universum: технические науки*, (3 (36)), 18-21.
13. Щеглова Т.Л., Некрасова В.Н., Белокурова О.А. Новые перспективы применения эфиров целлюлозы и крахмала в текстильном производстве // Мат. 11-й Междунар. науч.-техн. конф. «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение». - Владимир. - 2007. - С. 232-233.
14. Нуждина И.В., Морыганов А.П., Падохин В.А., Липатова И.М., Зубов Ю.В. Механохимическая модификация крахмальных загусток // Международ. конф. «Текстильная химия». - Иваново. - 1992. -С. 19-20.
15. Меньшова И.И., Большакова Н.Е., Жарова Л.В., Черкашина Т.А. Применение смешанной композиции из природного и синтетического загустителя в печатании активными красителями // Текстиль. пром-сть. - 2006. - №1-2. - С. 36-40.
16. Шабалина С.Г., Данилин В.Н., Качанов В.А., Алешин В.И. Особенности кристаллизации растворов природных загустителей в водных растворах бикарбоната натрия // Текс.пром. №2, 2001. с.45-47.